

学校编码: 10384

分类号_____ 密级_____

学号: 20520081151730

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

Pt(100)和 Pt(110)单晶电极上 CN⁻和 CO 吸
附与共吸附过程的循环伏安和原位红外光
谱研究

Studies of Adsorption and Coadsorption of CN⁻ and CO on
Pt(100) and Pt(110) by CV and *in situ* FTIRS

田 莉

指导教师姓名: 孙 世 刚 教授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2011 年 6 月

论文答辩日期: 2011 年 6 月

学位授予日期: 2011 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2011 年 6 月

**Studies of Adsorption and Coadsorption of CN^- and CO on
Pt(100) and Pt(110) by CV and *in situ* FTIRS**



A Dissertation Submitted to the Graduate School of Xiamen
University for the Degree of
Master of Science

By

Li Tian

This work was carried out under the supervision of

Prof. Shi-Gang Sun

At

Department of Chemistry, Xiamen University

June 2010

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

中文摘要	I
Abstract	III
第一章 绪论	1
§ 1.1 电化学科学概述	1
§ 1.2 金属单晶表面电化学研究	3
§ 1.3 固-液界面原位谱学电化学技术在表面电化学和电催化中的应用	4
§1.3.1 傅里叶变换红外光谱仪的基本工作原理	4
§1.3.2 电化学原位傅里叶变换红外反射光谱	5
§ 1.4 金属单晶面上CO、CN ⁻ 的吸附和氧化过程研究	8
§1.4.1 CO的基本性质以及吸附和氧化过程研究	8
§1.4.2 CN ⁻ 的基本性质以及吸附和氧化过程研究	12
§ 1.5 金属单晶面上CO和CN ⁻ 共吸附的研究意义以及研究进展	14
§ 1.6 本论文的研究目的和设想	15
参考文献	17
第二章 实验与仪器	29
§ 2.1 试剂和溶液	29
§ 2.2 电化学体系	29
§2.2.1 电极	29
§2.2.2 电化学装置	29
§ 2.3 铂单晶电极的制备与表面处理	30
§2.3.1 铂单晶制备的基本步骤	30
§2.3.2 铂单晶电极的表面处理	30
§ 2.4 实验方法	31
§2.4.1 铂单晶表面CN ⁻ 吸附层的形成	31
§2.4.2 铂单晶电极表面CO吸附层的形成	32
§2.4.3 铂单晶表面CO与CN ⁻ 共吸附层的形成	32

§ 2.5 电化学原位傅里叶变换红外 (FTIR) 反射光谱实验	32
§2.5.1 红外电解池	32
§2.5.2 红外光谱仪器	32
§2.5.3 原位FTIR反射光谱	33
参考文献	37
第三章 铂单晶基础晶面电极的循环伏安特性及结构表征	39
§ 3.1 铂单晶电极的表面结构与模型	39
§ 3.2 铂单晶电极的表征	42
本章小结	43
参考文献	45
第四章 铂单晶电极上CN⁻吸附和氧化过程研究	47
§ 4.1 酸性介质中Pt(110)上吸附态CN ⁻ 电氧化过程的研究	47
§4.1.1 酸性介质中Pt(110)上吸附态CN ⁻ 电氧化过程的循环伏安特征	47
§4.1.2 酸性介质中Pt(110)上吸附态CN ⁻ 电氧化过程的 <i>in situ</i> FTIRS研究	50
§ 4.2 酸性介质中Pt(100)上吸附态CN ⁻ 电氧化过程的研究	54
§4.2.1 酸性介质中Pt(100)上吸附态CN ⁻ 电氧化过程的循环伏安特征	54
§4.2.2 酸性介质中Pt(100)上吸附态CN ⁻ 电氧化过程的 <i>in situ</i> FTIRS研究	56
本章小结	60
参考文献	62
第五章 铂单晶电极上CO吸附和氧化过程研究	63
§ 5.1酸性介质中Pt(110)上吸附态CO和溶液相CO电氧化过程研究	64
§ 5.1.1 酸性介质中Pt(110)上吸附态CO和溶液相CO电氧化过程的循环伏安特征	64
§5.1.2 酸性介质中Pt(110)上吸附态CO和溶液相CO电氧化过程的 <i>in situ</i> FTIRS研究	66

§ 5.2酸性介质中, Pt(100)上吸附态CO和溶液相CO电氧化过程研究	70
§5.2.1 酸性介质中Pt(100)上吸附态CO和溶液相CO电氧化过程的循环伏安特征	70
§5.2.2 酸性介质中Pt(100)上吸附态CO和溶液相CO电氧化过程的 <i>in situ</i> FTIRS研究	71
本章小结	76
参考文献	78
 第六章 铂单晶电极上CN ⁻ 和CO共吸附和氧化过程研究	 82
§ 6.1 酸性介质中Pt(110)上吸附态CN ⁻ 、CO共吸附过程的研究	82
§6.1.1 酸性介质中Pt(110)上吸附态CN ⁻ 、CO共吸附的循环伏安特征	82
§6.1.2 酸性介质中Pt(110)上吸附态CN ⁻ 、CO共吸附的 <i>in situ</i> FTIRS研究	83
§ 6.2 酸性介质中Pt(100)上吸附态CN ⁻ 、CO共吸附过程的研究	87
§6.2.1 酸性介质中Pt(100)上吸附态CN ⁻ 、CO共吸附的循环伏安特征	87
§6.2.2 酸性介质中Pt(100)上吸附态CN ⁻ 、CO共吸附的 <i>in situ</i> FTIRS研究	88
本章小结	91
参考文献	92
 结论	 94
 作者攻读硕士期间发表与交流的论文	 96
 致谢	 97

Table of contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction	1
§ 1.1 Preface of electrochemical science.....	1
§ 1.2 Electrochemistry of metal single crystal surfaces.....	3
§ 1.3 Applications of <i>in situ</i> spectroscopy on solid liquid interfaces in electrochemistry of metal surface and electrocatalysis.....	4
§1.3.1 The principle of FTIR spectrometer.....	4
§1.3.2 Electrochemical <i>in situ</i> FTIR spectroscopic.....	5
§ 1.4 Adsorption and oxidation of CO and CN ⁻	8
§1.4.1 Properties of CO and adsorption, oxidation of CO.....	8
§1.4.2 Properties of CN ⁻ and adsorption, oxidation of CN ⁻	12
§ 1.5 Significance and progress studies of coadsorption of CO and CN ⁻ ...14	
§ 1.6 Objectives and plans of this thesis.....	15
Reference	17
Chapter 2 Experimental	29
§ 2.1 Reagents.....	29
§ 2.2 Electrochemical systems.....	29
§ 2.2.1 Electrodes.....	29
§ 2.2.2 Electrochemical apparatus.....	29
§ 2.3 Preparation of Pt single crystal electrodes.....	30
§ 2.3.1 Basic steps.....	30
§ 2.3.2 Treatment of Pt single crystal electrodes.....	31
§ 2.4 Electrochemical methods.....	31
§ 2.4.1 Formation of CN ⁻ adlayer on the Pt single crystal electrode.....	31

§ 2.4.2 Formation of CO adlayer on the Pt single crystal electrode.....	32
§ 2.4.3 Formation of CN^- and CO coadlayer on the Pt single crystal electro...32	32
§ 2.5 Electrochemical <i>in situ</i> FTIR spectroscopy.....	32
§ 2.5.1 FTIRS electrochemical cell.....	32
§ 2.5.2 FTIR apparatus.....	32
§ 2.5.3 <i>In situ</i> FTIRS reflection spectroscopy.....	33
References.....	37
 Chapter 3 Cyclic voltammetric (CV) features and structural	
characterization of Pt single crystal electrodes.....	39
§ 3.1 Surface structure and models of Pt single crystal electrodes.....	39
§ 3.2 Characterization of Pt single crystal electrodes.....	42
Summary.....	43
References.....	45
 Chapter 4 Adsorption and Oxidation of CN^- on Pt electrode.....	47
§ 4.1 Studies on the adsorption and oxidation of CN^- on Pt(110) in acid media.....	47
§4.1.1 CV Studies on the adsorption and oxidation of CN^- on Pt(110) in acid media.....	47
§4.1.2 <i>In situ</i> FTIRS Studies on the adsorption and oxidation of CN^- on Pt(110) in acid media.....	50
§ 4.2 Studies on the adsorption and oxidation of CN^- on Pt(100) in acid media.....	54
§4.2.1 CV Studies on the adsorption and oxidation of CN^- on Pt(100) in acid media.....	54
§4.2.2 <i>In situ</i> FTIRS Studies on the adsorption and oxidation of CN^- on Pt(110) in acid media.....	56
Summary.....	60

Reference	62
Chapter 5 Adsorption and Oxidation of CO on Pt electrode	63
§ 5.1 Studies of oxidation processes of adsorbed and solution CO on Pt(110) electrode in acid media.....	64
§5.1.1 CV Studies of oxidation processes of adsorbed and solution CO on Pt(110) electrode in acid media.....	64
§5.1.2 <i>In situ</i> FTIRS Studies of oxidation processes of adsorbed and solution CO on Pt(110) electrode in acid media.....	66
§ 5.2 Studies of oxidation processes of adsorbed and solution CO on Pt(100) electrode in acid media.....	70
§5.2.1 CV Studies of oxidation processes of adsorbed and solution CO on Pt(100) electrode in acid media.....	70
§5.2.2 <i>In situ</i> FTIRS Studies of oxidation processes of adsorbed and solution CO on Pt(100) electrode in acid media.....	71
Summary	76
Reference	78
Chapter 6 Studies of coadsorption and Oxidation of CN⁻ and CO on Pt electrode	82
§ 6.1 Studies of CN ⁻ and CO coadlayer on Pt(110) electrode in acid media..	82
§6.1.1 CV Studies of CN ⁻ and CO coadlayer on Pt(110) electrode in acid media	82
§6.1.2 <i>In situ</i> FTIRS Studies of CN ⁻ and CO coadlayer on Pt(110) electrode in acid media.....	83
§ 6.2 Studies of CN ⁻ and CO coadlayer on Pt(100) electrode in acid media..	87
§6.1.1 CV Studies of CN ⁻ and CO coadlayer on Pt(100) electrode in acid media	87
§6.1.2 <i>In situ</i> FTIRS Studies of CN ⁻ and CO coadlayer on Pt(100) electrode in acid media.....	88
Summary	91

Reference	92
Conclutions	94
Publications list during M.S. study	96
Acknowledgements	97

厦门大学博硕士论文摘要库

摘要

本论文运用电化学循环伏安、原位红外反射光谱等技术研究了酸性介质中 CN^- 与 CO 在 $\text{Pt}(110)$ 及 $\text{Pt}(100)$ 单晶电极上的共吸附过程，同时研究了吸附态 CO 和溶液相 CO 在 $\text{Pt}(110)$ 、 $\text{Pt}(100)$ 单晶电极上的电氧化行为，将 CO 、 CN^- 作为表面探针分子研究了不同结构的 Pt 电极的表面结构效应。主要结果如下：

1、 CN^- 在开路电位即能稳定吸附在 $\text{Pt}(110)$ 、 $\text{Pt}(100)$ 电极表面，且在 $0.0\text{--}0.6\text{ V}$ 电位区间，均可观察到位于 2100 cm^{-1} 附近的 CN_{ad}^- 的红外吸收峰。 CN_{ad}^- 在 $\text{Pt}(110)$ 上相对稳定，可在氢区发生缓慢的解离脱附，当电位高于 0.3 V 时， CN_{ad}^- 氧化生成 CO_2 ；而 CN_{ad}^- 在 $\text{Pt}(100)$ 上的行为较为复杂，当电位低于 0.15 V 时， CN_{ad}^- 与吸附氢和 H_3O^+ 离子反应生成 CO_L 、 CO_M 物种，当电位高于 0.25 V ， CO_L 、 CO_M 即被氧化成 CO_2 ，同时 CN_{ad}^- 开始氧化形成中间体物种 OCN^- ，当电位高于 0.46 V 时， CN_{ad}^- 开始氧化生成 CO_2 ，从而释放出大部分的铂表面位。

2、对比研究了 $\text{Pt}(110)$ 和 $\text{Pt}(100)$ 电极对吸附态 CO 和溶液相 CO 的电催化氧化性能。研究表明：吸附态 CO 及溶液相 CO 的氧化都是结构敏感的反应。在 $\text{Pt}(110)$ 单晶电极上，当存在 CO_{sol} 时， CO_{sol} 氧化峰电位比 CO_{ad} 正移 168 mV ，其峰电流密度为后者的 6.7 倍；且 CO_{ad} 主要以线性吸附态物种 (CO_L) 均匀分布在电极表面。 CO_{sol} 存在，导致 CO_L 谱峰蓝移，且其起始氧化电位提前。在 $\text{Pt}(100)$ 单晶电极上，当存在 CO_{sol} 时， CO_{sol} 给出两个分别位于 0.11 、 0.448 V 的氧化电流峰，总氧化电量远大于单纯吸附态 CO_{ad} 的氧化； CO_{ad} 主要以线性吸附态物种 (CO_L) 和桥式吸附态物种 (CO_B) 均匀分布在电极表面；此外，当处于低电位区间时， CO_B 一部分转换为 CO_L ，一部分氧化成 CO_2 。当溶液中含有饱和的 CO_{sol} 时， CO_L 、 CO_B 谱峰蓝移，起始氧化电位提前。

3、对比研究了 $\text{Pt}(110)$ 和 $\text{Pt}(100)$ 电极上 CN^- 与 CO 共吸附过程，深化了对 Pt 单晶电极表面两者的共吸附和氧化过程的认识。研究表明 CN^- 与 CO 共吸附过程是结构敏感的反应。在 $\text{Pt}(110)$ 上， CO_{ad} 起始氧化电位正移 50 mV ，氧化峰电位正移 260 mV 左右，且峰电流密度大幅降低，而 CO_{ad} 氧化对 CN_{ad}^- 氧化行为基本没有影响；此外 CO_{ad} 谱峰红移， CN^- 谱峰发生蓝移。而在 $\text{Pt}(100)$ 上， CN^- 与 CO 共吸附后，检测到 CO_L 和 CO_B 两种吸附态，并且它们的起始氧化电位相

对于 CO 单独吸附推迟了 250 mV，氧化峰电位正移了 162 mV，峰电流密度也大幅降低； CN^-_{ad} 谱峰则发生蓝移，CO 谱峰在 0.0~0.2 V 电位区间先红移，在随后的电位区间较之单独吸附时发生蓝移。

4、CO 单独吸附时，Pt(100)对 CO_{ad} 氧化的电催化活性优于 Pt(110)，与 CN^- 共吸附后，Pt(110)对 CO_{ad} 氧化的电催化活性高于 Pt(100)。

本文深入研究了酸性溶液中 Pt(110)、Pt(100)电极表面吸附态 CN^- 、吸附态 CO 以及 CN^- 与 CO 的共吸附层的性能，并探讨了溶液相 CO 对 CO 在两个 Pt 单晶电极上吸附和氧化过程的影响。从分子水平上揭示了上述过程中的电极表面结构效应和相互作用。研究结果发展了 Pt 单晶电极表面 CN^- 和 CO 共吸附过程的深入认识，对于进一步探索电催化，表界面过程的本质具有重要价值。

关键词：氰根 一氧化碳 Pt 单晶电极 共吸附 原位红外光谱

Abstract

The coadsorption of CN^- and CO on Pt(110) electrode in acid solutions and the oxidation progress of adsorbed CO(CO_{ad}) and solution phase CO (CO_{sol}) on Pt(110), Pt(100) electrode were investigated by using cyclic voltammetry(CV) and *in situ* FTIR spectroscopy(*in situ* FTIRS). The main results are summarized below.

1. CN^- can be adsorbed stably on the Pt(110), Pt(100) electrode surface at the open circuit potential. The CN_{ad}^- band at *ca.* 2100 cm^{-1} can be observed in the potential region from 0.0 to 0.6 V. CN_{ad}^- is relatively stable on Pt(110), the CN_{ad}^- desorbed from Pt(110) surface during electrode potential cycling between -0.25 V and 0.10 V, and CN_{ad}^- begins to be oxidized into CO_2 when $E > 0.3\text{ V}$. The CN_{ad}^- behavior is more complex on Pt(100). The CN_{ad}^- undergoes a surface reaction to yield CO_L and CO_M when $E < 0.15\text{ V}$. The CO_L and CO_M can be oxidized successively when $E > 0.25\text{ V}$, the oxidation intermediates begin formed at the same time. Moreover, the CN_{ad}^- begins oxidize into CO_2 when $E > 0.46\text{ V}$, which release numerous Pt surface sites.

2. The Pt(110) and Pt(100) were used as catalyst to study the electrocatalytic oxidation of both adsorbed CO (CO_{ad}) and solution CO(CO_{sol}). The results showed that the process of CO_{ad} and CO_{sol} both are structure sensitive. On Pt(110) electrode, in comparison with CO_{ad} in a CO-free solution, the oxidation current peak of CO_{sol} in a CO-saturated solution is positively shifted *ca.* 168 mV, and the peak current density has been increased by 6.70 times. Linear adsorbed CO (CO_L) was determined by *in-situ* FTIR spectroscopy as the main species. When the solution is saturated with CO, the onset potential of CO_L oxidation is negatively shifted in comparison with Pt(110) in a CO-free solution; and the CO_L band is blue-shifted. On Pt(100) electrode, in comparison with CO_{ad} in a CO-free solution, the CO_{sol} oxidation peak appeared both on 0.11 and 0.448 V, and the total oxidation charge is much bigger than the oxidation charge of CO_{ad} . Linear adsorbed CO(CO_L) and Bridged adsorbed CO(CO_B) are determined by *in-situ* FTIR spectroscopy as the main species. Moreover, the CO_B partly convert to CO_L , and partly oxidize to CO_2 in low potential region, the CO_L ,

CO_B on set oxidation potential is negatively shifted in comparison with Pt(100) in a CO-free solution; and both the CO_L , CO_B band are blue-shifted.

3. The Pt(110) and Pt(100) were used as catalyst to study the coadsorption of CN^- and CO in acid solutions. The results revealed that the process of CN^- and CO coadsorption is structure sensitive. On the Pt(110) electrode, the onset oxidation potential of CO_ad is positively shifted ca. 100 mV, and the anodic peak potential of CO_ad oxidation is postponed about 260 mV with a significant decrease in current density. The cyclic voltammetric studies demonstrated that the anodic stripping of CO_ad does not affect the previously adsorbed CN_ad^- at all. Moreover, the CN_ad^- band is blue shift, while CO_ad band is red shift in the coadsorption system. On the Pt(100) electrode, after CN^- and CO coadsorption, CO_L and CO_B are detected, the onset oxidation potential of CO_ad is positively shifted ca. 250 mV, and the anodic peak potential of CO_ad oxidation is postponed about 162 mV with a significant decrease in current density, the CN_ad^- band is blue shift, while CO_ad band is red shift in 0.0-0.2 V potential region, and then blue shifted with the potential increasing in the coadsorption system.

4. Before the adsorption of CN^- , the order of CO_ad oxidation activity is ranked as: Pt(110) > Pt(100). After cyanide adsorption, it changed to Pt(100) > Pt(110).

The electrochemistry behavior of adsorbed CN^- , adsorbed CO and the coadsorption CN^- and CO in acid media is studied. Moreover, the oxidation processes of adsorbed CO (CO_ad) and solution phase CO (CO_sol) on Pt(110) and Pt(100) electrode are investigated by cyclic voltammetry and in-situ FTIR spectroscopy. The results obtained in this thesis have revealed the surface structure effects of Pt single crystal electrodes and interaction on molecular level, and is of significance in understanding catalytic mechanism, adsorption process, probing the nature of surface and interface.

Key words: Cyanide Carbon monoxide Pt single crystal electrode Coadsorption
in situ FTIRS

第一章 绪论

§1.1 电化学科学概述

电化学作为物理化学的一个重要分支,是研究两相(固|液、固|固)电界面结构及其反应的交叉学科,广泛地应用于化工、能源、材料、环境等重要科学领域,并对生命科学、信息科学的发展起着重要的作用^[1-3]。电化学的发展历史可分为三个阶段:

一、电化学诞生初期

电化学的历史可追溯到1791年伽伐尼(Galvani)发现蛙腿肌肉接触金属刀片时候会发生痉挛。他于1791年发表了题为“电流在肌肉运动中所起的作用”(De Viribus Electricitatis in Motu Musculari Commentarius)的论文,提出在生物形态下存在的“神经电流物质”,在化学反应与电流之间架起了一座桥梁。该论文的发表标志着电化学和电生理学的诞生。1799年物理学家Volta发明第一个化学电源;1800年Carlisle和Nicholson通过电解和利用伏打电堆进行了第一次电解水尝试;1820年Hans Ørsted发现电流磁效应,随后法国物理学家André-Marie Ampère由此推导出安培定律;1832年Michael Faraday基于其电化学试验中的发现阐述了法拉第电解定律。大量的生产实践和科学实验知识的积累及其它学科的成就推动了电化学理论的发展,使得电化学逐渐成为一门独立的学科建立和发展起来。

19世纪70年代,Helmholtz首先提出了双电层概念,1887年,Arrhenius提出了电离学说,随后Nernst提出原电池的电动势理论,并提出能斯特方程,大力推动了电化学热力学的发展。1905年Tafel从实验结果中总结出半对数极化曲线公式,阐明了电流密度与该电流密度下的电极电位和无电流通过时的电极电位差值之间的关系。20世纪上半叶,大部分电化学家把主要精力用于研究电解质溶液理论和原电池热力学,电化学的发展在这一时期也比较缓慢。

二、蓬勃发展时期

20世纪30年代初期,Butler、Erdey-Gruz和Volmer等人根据电极电势对电极反应活化能的影响提出了电极反应动力学的基本公式,但直到40年代中期,电极

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库